

Effect of Rare Earth Ce Addition on Wear Resistance of Ti-Ni Shape Memory Alloys

Ai-lian Liu¹, Jia-wen Xu¹, Wei Cai²

¹ School of Materials Science and Engineering, P.O. Box 863, Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin, 150027, P.R. China

² Department of Material Physics and Chemistry, P.O. Box 405, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang, 150001

Abstract: The effect of rare earth element Ce addition on the wear resistance of Ti-Ni shape memory alloys is investigated by MMS-2A abrasion wear tester and Scanning Electron Microscope. The results show that there is evidently effect of Ce addition on wear resistance of Ti-Ni alloy. When the content of Ce is no more than 0.5at.%, the wear resistance of Ti-Ni binary alloy is evidently improved by Ce addition. Otherwise when Ce content is more than 0.5at.%, the more content of Ce addition, the worse the wear resistance. And when Ce content is 0.5at.%, Ti-Ni-Ce alloy has best wear resistance. The wear behavior of Ti-Ni-Ce alloy is made of adhesive wear and grinding abrasion.

Keywords: Ti-Ni shape memory alloy, Rare earth element Ce, Wear resistance

Ce 对 Ti-Ni 合金耐磨性的影响

刘爱莲¹, 徐家文¹, 蔡伟²

¹ 黑龙江科技学院 材料科学与工程学院 黑龙江 哈尔滨 150027

² 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院材料物理与化学系 黑龙江 哈尔滨 150001

Email: liuailian@yeah.net

摘要: 本文利用 MMS-2A 型摩擦磨损试验机和扫描电镜分析研究了 Ce 对 Ti-Ni 合金摩擦磨损行为的影响。结果表明, 稀土 Ce 的加入对 Ti-Ni 合金的摩擦磨损行为具有显著影响, 当 Ce 加入量不超过 0.5at.% 时, Ce 的加入能够显著提高 Ti-Ni 合金的耐磨性, 当 Ce 加入量继续增多时, Ti-Ni 合金的耐磨性有所降低; Ce 加入量为 0.5at.% 时合金的耐磨性最佳; Ti-Ni-Ce 合金的摩擦磨损形式表现为粘着磨损和磨粒磨损。

关键词: Ti-Ni 形状记忆合金; 稀土元素 Ce; 耐磨性

1 引言

Ti-Ni 形状记忆合金具有优异的形状记忆和超弹性性能、良好的力学性能和生物相容性, 是目前应用最广泛的记忆合金, 其应用涉及航天、航空、机械、生物医学及日常生活等诸多领域。1982 年, 前苏联的研究人员首次发现 TiNi 具有良好的耐磨性, 他认为该合金甚至可以与典型的耐蚀耐磨材料相媲美。从此, 关于 TiNi 合金耐磨性的研究也日益受到关注。黄学文等^[1,2]研究了富 Ni 的 Ti-50.9at.%Ni 和 Ti-50.7at.%Ni 两种合金的干滑动摩擦试验, 发现虽然 TiNi 合金的显微硬度远低于淬火 45 号钢, 但其耐磨性远远优于淬火

45 号钢, 且 Ti-50.9%Ni 的耐磨性比 Ti-50.7%Ni 稍好; 此外 TiNi 合金的摩擦系数大于淬火 45 号钢, 其中 Ti-50.9%Ni 的摩擦系数比 Ti-50.7%Ni 的稍大。Li D Y^[3-8]等针对各种摩擦磨损方式对 Ti-Ni 合金的耐磨性进行了广泛系统的研究, 发现 TiNi 合金具有良好的减摩抗磨性能, 室温下, 处于母相状态的 Ti-Ni 合金的耐磨性优于 2Cr13 钢, 因此认为该金所表现出的超弹性是其具有良好耐磨性的根本原因, 并提出了把 Ti-Ni 合金作为潜在的耐磨材料来行开发的一种设想。作者在前期研究中发现向 Ti-Ni 合金中加入稀土元素 Ce 后, 不仅使 Ti-Ni 合金的马氏体相变温度显著升高, 而且改变了 Ti-Ni 合金的显微组织, 在 Ti-Ni-Ce 合金中形成了 CeNi 相^[9,10]。但是稀土元素 Ce 的加入对 Ti-Ni 合金摩擦磨损行为的影响迄今还未见报道。本文旨在通过研究干滑动条件下含 Ce 量不同的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 50471018); 黑龙江科技学院引进人才启动基金 (08-16)。

Ti-Ni-Ce 合金的摩擦磨损行为,进而分析 Ce 对 Ti-Ni 合金耐磨性的影响,为拓宽 TiNi 合金的实际应用提供理论支持,也为发展新型耐磨材料提供新思路。

2 试验材料及方法

试验用 $(\text{Ti}_{49.3}\text{Ni}_{50.7})_{1-x}\text{Ce}_x$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.5\text{at.}\%$) 合金由纯度为 99.8wt.% 的海绵 Ti, 99.9wt.% 的电解 Ni 及 99.95wt.% 的纯金属 Ce 为原料,采用高真空电弧熔炼及块状金属非晶炉熔炼,熔炼时真空度可达 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。为保证合金铸锭成分均匀,将铸锭反复熔化 6 次,铸锭每次重熔前均被翻转 180 度。且在合金熔炼过程中,放置纯 Ti 铸锭用做吸氧剂,通氩气进行保护。合金铸锭经线切割后,试样封入石英管后进行真空固溶处理,固溶处理工艺为 $900^\circ\text{C} \times 1\text{h}$,然后打破石英管水冷。

在常温常压下利用 MMS-2B 型摩擦磨损试验机分别对不同成分比的 TiNiCe 形状记忆合金进行摩擦磨损测试,转速为 200r/min,载荷为 100N 进行摩擦磨损试验,磨损时间为 30min,对磨副为淬火态的 GCr15 钢。摩擦试验均在无润滑条件下进行,试验过程中因附加载荷和速度较大将产生大量的热量,为了尽量减少试样在试验过程中温度升高过多,磨损试验每进行 10min 将试样冷却一次,待试样完全冷却后再继续试验。然后将磨损后的试样浸入丙酮用超声清洗仪清洗,利用精度为 0.1mg 的电子天平检测试样的磨损前后的质量损失,采用英国 CamScan 公司的 MX2600FE 型场发射扫描电子显微镜观察试样的磨损形貌。

3 结果与讨论

图 1 所示为加入不同含量稀土 Ce 后 TiNiCe 合金的背散射电子像。由图可见,在合金的显微组织中主要存在两种衬度不同的区域,即灰色的基体和白色粒状相。表 1 示出由能谱分析测得的各项组成相的化学成分。由表 1 和图 1 可见,灰色基体相中 Ti:Ni 值约为 1:1,随着 Ce 含量的增加,基体相中的 Ti 含量也逐渐增加,说明稀土元素 Ce 的加入显著改变了富 Ni 的 Ti-Ni 合金的基体成分,使基体中的 Ti/Ni 值增大,基体也由富 Ni 转变为富 Ti。白色相为富 Ce 相,其中 Ce 元素与 Ni 元素的原子百分含量比值约为 1:1,还有一些 Ti 元素固溶在富 Ce 相中。经研究知白色粒状相为 CeNi 相^[10],也是一种金属间化合物。CeNi 相大多呈球状,随 Ce 含量增加,还观察到少量棒状和不规则形状的 CeNi 相。CeNi 相的平均尺寸在 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 之

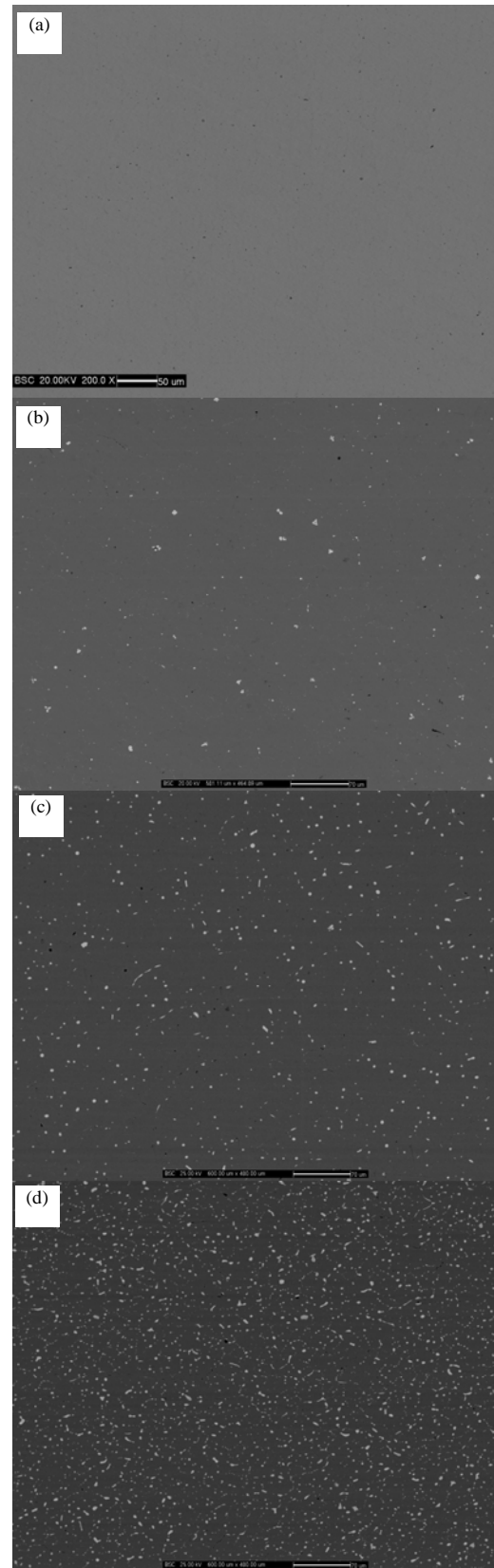


图 1 $(\text{Ti}_{49.3}\text{Ni}_{50.7})_{1-x}\text{Ce}_x$ 合金的背散射电子像
(a) Ce=0; (b) Ce=0.2; (c) Ce=0.5; (d) Ce=1.5

间，且随 Ce 含量的增加其平均尺寸增大。当 Ce 含量低于 0.2at.% 时，在合金中几乎没有 CeNi 相形成；当 Ce 含量高于 0.2at.% 时，在合金中即形成了大量弥散分布的 CeNi 相。随着合金中 Ce 含量增加，CeNi 相的体积分数也随之显著增加，当 Ce 含量分别为 0.5at.% 和 1.5at.% 时，合金中 CeNi 相的体积分数分别为 0.35%、2.43%。

表 1 (Ti_{49.3}Ni_{50.7})_{1-x}Ce_x合金背散射电子像中组成相的能谱分析结果

Ce 原子比	相	Ti(at.%)	Ni(at.%)	Ce(at.%)
0	基体	49.54	50.46	—
0.2	基体	50.31	49.61	0.06
	白色相	10.28	45.09	44.63
0.5	基体	50.39	49.54	0.07
	白色相	8.09	49.43	43.48
1.5	基体	50.74	49.16	0.1
	白色相	2.98	48.23	48.79

图 2 为试样在载荷为 100N，转速为 200r/min 情况下，磨损量随 Ce 含量的变化曲线。由图可知，当 Ce 加入量不超过 0.5at.% 时，随着 Ce 含量的增加，Ti-Ni-Ce 合金的磨损量逐渐降低，且当 Ce 含量达到 0.5at.% 时的合金的磨损重量最小，约为不加 Ce 的二元 Ti-Ni 合金磨损重量的一半。随着 Ce 含量的继续增加，曲线呈上升变化趋势，磨损量伴随 Ce 含量的增加迅速增大。当加入 Ce1.5at.% 时，合金的磨损重量最大。相对 Ce 含量为 0.5 的合金而言时，加 Ce1.5at.% 的合金的磨损重量增加了 0.0525g。由此可知，Ce 含量的变化对合金的耐磨性能有着较大影响，Ce 含量为 0.5at.% 时合金的耐磨性最好。

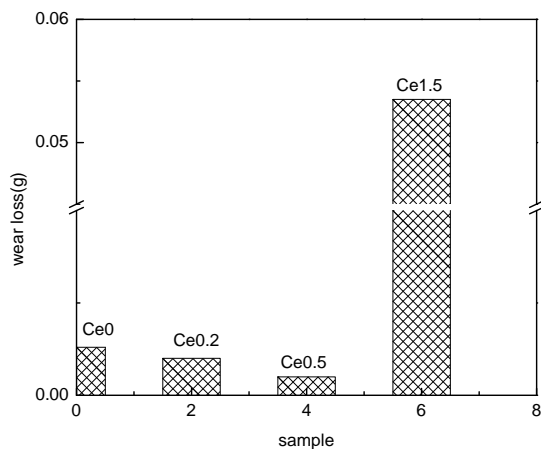


图 2 200r/min、100N 载荷下 (Ti_{49.3}Ni_{50.7})_{1-x}Ce_x合金的磨损量与 Ce 含量的关系图

图 3 为不同 Ce 含量的 TiNiCe 形状记忆合金在载

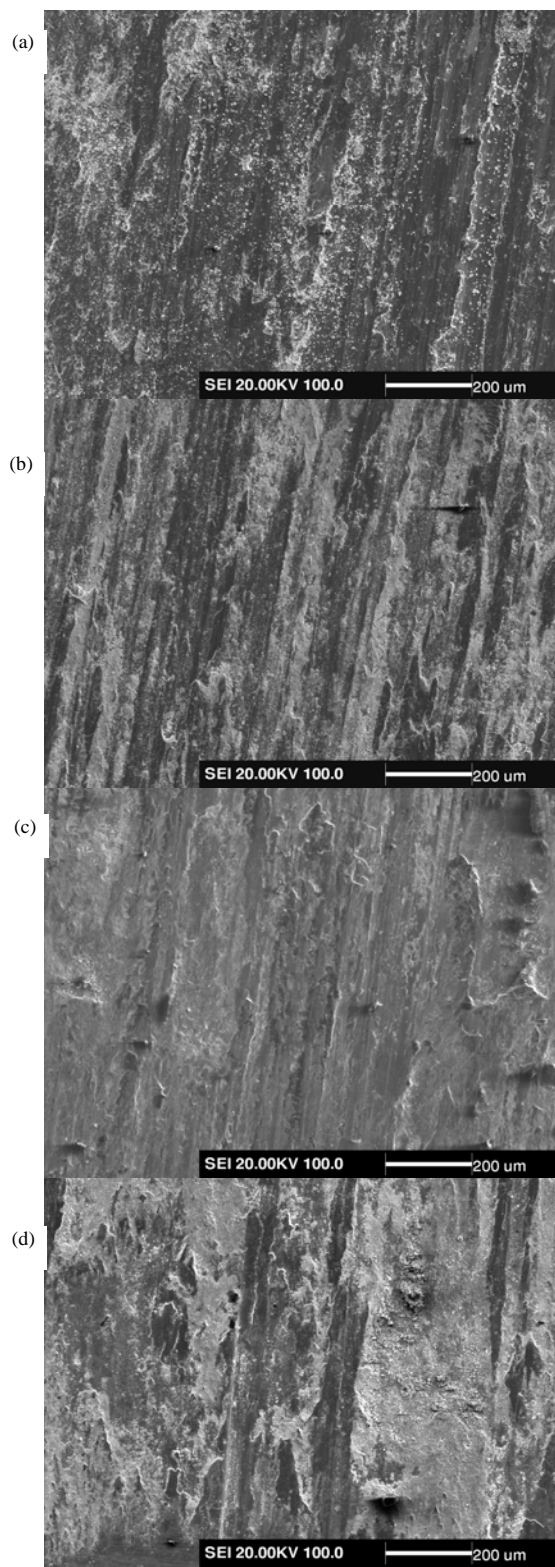


图 3 100N、200r/min 时 (Ti_{49.3}Ni_{50.7})_{1-x}Ce_x合金的摩擦磨损形貌 (a) Ce=0; (b) Ce=0.2; (c) Ce=0.5; (d) Ce=1.5

荷为 100N、摩擦转速为 200r/min 时磨损表面的扫描形貌。如图 3(a) 为不含 Ce 的 TiNi 合金的表面磨损形貌图。对磨后的磨损表面发暗，无金属光泽，表面上有微小的磨屑颗粒，其磨损机理以粘着磨损为主，磨粒磨损为辅。并可在磨损面上观察到沿滑动方向分布的犁沟。这些犁沟是由于对磨环 GCr15 钢中硬碳化物的磨粒磨损造成的。这表明磨损是由表面微切削造成的断裂引起的。图 3(b) 为 Ce 含量为 0.2at.% 的合金的表面磨损形貌图。与图(a)相似，对磨后的磨损表面发暗无光泽，有较多的微小磨屑，粘着现象很明显并在磨损面出现犁沟。图 3(c) 为 Ce 含量为 0.5at.% 的合金的表面磨损形貌图。从图 3(c) 中可观察到沿滑动方向自下向上具有轻微的层状台阶形貌。整体看，磨损形貌比较平整，也有少量犁沟出现。图 3(d) 为 Ce 含量为 1.5at.% 的合金的表面磨损形貌图。从图 3(d) 中可观察到沿滑动方向磨损面上具有明显的层状结构和又深又宽的犁沟。由于 Ce 含量为 1.5at.% 的合金的剪切抗力较低，在接触点处的材料由于对磨体的机械和粘着作用发生塑性变形。接触点的材料被向上挤压发生隆起，进而形成舌状或楔形飞边，在下一次的接触过程中会被重新压在前方的表面，形成具有层状结构的变形堆砌层。而且变形堆砌层的层状结构很大比较明显，还有更明显的粘着磨损形成的凹坑状和凸起痕迹。材料磨损很严重，耐磨性能较差。从磨损形貌也可说明 Ce 含量为 0.5at.% 时 Ti-Ni-Ce 合金具有良好的耐磨性。

稀土元素 Ce 对 Ti-Ni 合金耐磨性能的影响呈现此种趋势的原因可解释如下：首先由图 1 的 Ti-Ni-Ce 合金的背散射电子像和表 2 的合金各组成相的成分可知，Ce 在 Ti-Ni 合金中的固溶度非常小，仅为 0.1at.% 左右。这些固溶到基体中的稀土 Ce 将对基体具有一定的固溶强化作用；其次，Ce 加入到 Ti-Ni 合金中与合金中的 Ni 元素形成了金属间化合物 CeNi 相。金属间化合物的硬度一般比较大。因此，适量的 CeNi 相的存在将会对合金基体起到一定的强化作用。但是当合金中形成很多的 CeNi 相时，大量存在的硬的 CeNi 相将会割裂合金基体，破坏基体的完整性，并且 CeNi 相大多沿晶界分布，将会弱化晶界。因此，就提高 Ti-Ni

合金的耐磨性而言，Ce 的加入量存在一最佳值，即为 0.5at.%。

4 结论

(1) 添加稀土 Ce 后，Ti-Ni-Ce 三元合金的摩擦磨损形式主要表现为粘着磨损和磨粒磨损。

(2) 稀土 Ce 的加入对 Ti-Ni 合金的摩擦磨损行为具有显著影响。当 Ce 加入量不超过 0.5at.% 时，随 Ce 加入量增加，Ti-Ni 合金的耐磨性逐渐得到提高；反之，当 Ce 加入量继续增多时，将会降低 Ti-Ni 合金的耐磨性；Ce 的加入量为 0.5at.% 时 Ti-Ni 合金的耐磨性最佳。

References (参考文献)

- [1] HUANG Xue wen, DONG Guang neng, WANG Hui, ZHOU Zhong rong, XIE You bai. Study on Tribological Characteristics of Pseudoelastic Ti-Ni Alloys [J]. Tribology. 2002, 2:409-413. 黄学文,董光能,王慧,等.超弹TiNi合金的摩擦学特性研究[J].摩擦学学报. 2002, 2:409-413.
- [2] HUANG Xue-wen, DONG Guang-neng, ZHOU Zhong-rong, XIE You-bai. The Wear-resistance of TiNi Alloy and its Tribological Applications [J]. Journal of Materials Engineering, 2000, 6:41-46. 黄学文,董光能,周仲荣,等.TiNi合金的耐磨性及其摩擦学应用研究. 材料工程,2000, 6:41-46.
- [3] Li D Y, Liu R. The mechanism responsible for high wear resistance of Pseudo-elastic TiNi a novel tribo-material [J]. Wear, 1999, 225-229: 777-783.
- [4] Liu R., Li D.Y. Indentation behavior of Pseudoelastic TiNi alloy [J]. Scripta Materialia. 1999, 41(7): 691-696.
- [5] Li D Y. Wear behavior of TiNi shape memory alloys [J]. Scripta Materialia. 1996, 34(2):195-200.
- [6] Li DY. A new type of wear-resistant material: pseudo-elastic TiNi alloy [J]. Wear. 1998, 221:116-12.
- [7] Li D Y. Development of novel Wear-resistant materials: TiNi-based pseudoelastic tribomaterial [J]. Materials and Design, 2000, 21:551-555.
- [8] Liu R, Li DY. Experimental studies on tribological properties of pseudoelastic TiNi Alloy with comparison to stainless steel 304 [J]. Metallurgical and Materials Transactions A. 2000, 31A:2773-2783.
- [9] Wei Cai, Ailian Liu, Jiehe Sui and Liancheng Zhao. Effects of Cerium Addition on Martensitic Transformation and Microstructure of Ti_{49.3}Ni_{50.7} Alloy [J]. Mater. Trans. JIM. 2006, 47:716-719.
- [10] XU Jia-wen, LIU Ai-lian, CAI Wei. Crystal structure and formation mechanism of rare earth rich phases in Ti-Ni-Ce alloys [J]. Journal of Functional Materials. 2008, 39(4): 600-602. 徐家文,刘爱莲,蔡伟. Ti-Ni-Ce合金中稀土相的晶体结构及形成机理 [J]. 功能材料. 2008, 39(4): 600-602.